

# HIDROLISIS PESTISIDA SUMITHION DALAM AIR

Sutijan, Wahyudi Budi Sediawan, Rochmadi<sup>\*)</sup>

## ABSTRACT

*The hydrolysis of sumithion in the presence and absence of single metal ion was investigated. The variables studied were pH of the liquid and ion concentration. The reaction was carried out in a batch reactor. Eventhough neither pH nor temperature was controlled, their variations were relatively small. If there was small variation, the average value was taken.*

*The reaction was found to be pseudo first order with respect to sumithion. In the absence of ion, the hydrolysis product detected was 3-metil-4-nitrophenol. Based on the observation that sumithion was stable at acid condition but unstable at base condition, it was concluded that the hydrolysis was catalyzed by base. Furthermore, ferric ion did not affect reaction rate observed. However, the presence of this ion inhibited degradation of intermediate product (demetilated fenitrothion or demetilated fenitrooxon).*

*On the other hand, metal ion e.g.  $\text{Cu}^{2+}$ , strongly promoted the hydrolysis of sumithion, and the intermediate products found were 3-metil-4-nitrophenol, a benzoic compound and an unknown product (demetilated fenitrothion or demetilated fenitrooxon). This ion also promoted the degradation of the intermediate products. The effect of pH and this ion concentration was well correlated with the equation:*

$$k_{\text{obs}} = 0,0148 + 48,1683[\text{OH}^-]^{0,71} + 5,2 \cdot 10^6 [\text{M}]^{1,75}$$

## PENGANTAR

Salah satu faktor yang menentukan keberadaan pestisida di alam adalah terjadinya degradasi (perubahan massa). Pestisida akan mengalami degradasi baik secara kimiawi maupun biologi. Dibandingkan dengan proses degradasi yang lain, hidrolisis merupakan degradasi kimiawi yang paling banyak terjadi di alam.

Reaksi hidrolisis senyawa organofosfor dipengaruhi oleh beberapa faktor, yaitu : struktur molekul senyawa, pH larutan, suhu, jenis dan konsentrasi ion logam serta adanya partikel tersuspensi dan zat organik terlarut.

Lartiges dan Garrigues mempelajari pengaruh struktur molekul organofosfor terhadap sifat hidrolisis dalam air. Senyawa dengan gugus etoksi lebih stabil dibanding gugus metoksi. Dari hasil penelitian diperoleh bahwa metil-parathion dan metil-azinphos memiliki waktu paruh yang lebih kecil dari pada etil-parathion dan etil-azinphos (Lartiges & Garrigues, 1995).

Hidrolisis senyawa organofosfor dapat terjadi pada berbagai keadaan, yaitu : hidrolisis yang dikatalisis asam, hidrolisis dikatalisis oleh basa dan hidrolisis pada suasana netral. Secara umum, pada hidrolisis dengan katalis asam ( $\text{H}^+$ ), ion  $\text{H}^+$  akan mempercepat reaksi. Jika pH semakin kecil,

kecepatan reaksi akan semakin besar. Pada reaksi hidrolisis yang dikatalisis basa, ion  $\text{OH}^-$  akan terlibat dalam reaksi dan berlaku sebagai reaktan. Hidrolisis ini sering disebut hidrolisis alkalis. Kecepatan reaksi akan semakin besar dengan naiknya pH larutan. Tetapi untuk organofosfor, hidrolisis alkalis dan pada keadaan netral merupakan reaksi yang paling banyak terjadi di alam karena ternyata organofosfor relatif stabil pada suasana asam (Cheng, 1990).

Kecepatan reaksi hidrolisis akan semakin besar dengan naiknya suhu. Pengaruh suhu terhadap tetapan kecepatan reaksi dapat dinyatakan dengan persamaan Arrhenius ( Cheng, 1990; Lartiges & Garrigues, 1995).

Ion-ion logam  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  dan  $\text{Ca}^{2+}$  dapat mengkatalisis hidrolisis pestisida organofosfor. Blanchet dan St-George mendapatkan bahwa pada pH yang sama, kecepatan hidrolisis organofosfor lebih besar dalam larutan  $\text{Cu}^{2+}$  dari pada dalam air murni . Hidrolisis organofosfor dalam larutan yang mengandung ion-ion logam terjadi dengan melalui pembentukan senyawa antara yang merupakan senyawa kompleks ( Cheng, 1990 ).

Adanya partikel tersuspensi atau zat organik terlarut dapat mempengaruhi reaksi hidrolisis pestisida dalam air. Sebagai contoh, Khan

<sup>\*)</sup> Ir. Sutijan, M.T., Dosen Jurusan Teknik Kimia Fakultas Teknik UGM

Ir. Wahyudi Budi Sediawan, S.U., Ph.D., Dosen Jurusan Teknik Kimia Fakultas Teknik UGM

Ir. Rochmadi, S.U., Ph.D., Dosen Jurusan Teknik Kimia Fakultas Teknik UGM

mendapatkan bahwa adanya asam *fulvic* terlarut akan mempercepat hidrolisis atrazin dalam air (Cheng, 1990), sedangkan Wolfe dan Perdue mendapatkan bahwa adanya partikel-partikel humus tersuspensi dalam air justru menghambat hidrolisis *n-octyl-D-ester*. Peristiwa ini diperkirakan merupakan reaksi heterogen dimana pestisida akan mengalami kesetimbangan antara air dengan partikel humus tersuspensi sehingga akan memperlambat hidrolisis (Wolfe dan Perdue, 1982).

Penelitian ini akan mempelajari kinetika hidrolisis pestisida sumithion dalam air. Hal ini berdasarkan pertimbangan bahwa hidrolisis merupakan salah satu jenis degradasi kimiawi yang dominan terjadi di lingkungan air. Variabel yang akan dipelajari adalah pH larutan serta kandungan ion-ion logam dalam air. Oleh karena suhu lingkungan relatif tetap, pada penelitian ini tidak dipelajari pengaruh suhu terhadap sifat hidrolisis pestisida.

## CARA PENELITIAN

### Bahan

Bahan yang digunakan adalah sumithion buatan Sumithomo Co, Jepang dengan kadar 96,76%. Sebagai medium reaksi dipakai air yang telah disuling dua kali.

### Alat

Alat yang digunakan sebagai reaktor *semibatch* dipakai botol 2000 ml yang ditutup dengan kertas *aluminium foil* untuk menghindari terjadinya fotolisis.

### Percobaan

Dibuat larutan pestisida dalam air dengan kadar tertentu yang masih kurang dari harga kelarutannya dalam air. PH larutan diatur dengan menggunakan asam klorida atau natrium hidroksida. Setelah labu erlemeyer diisi larutan, labu dibungkus dengan *aluminium foil*. Percobaan dilakukan pada suhu lingkungan dengan kisaran suhu 24-26°C. Pada waktu-waktu tertentu, diambil cuplikan larutan sebanyak 10 ml untuk dianalisa.

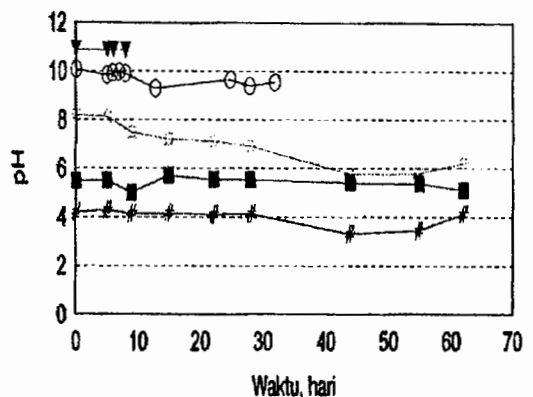
Cuplikan sebanyak 10 ml diekstraksi dengan petroleum eter sebanyak 10 ml, lalu dietil eter sebanyak 5 ml, kemudian dikeringkan dengan natrium sulfat. Hasil berupa ekstrak selanjutnya dikeringkan dalam penguap selama 10 menit pada suhu 54-57°C. Cairan yang tersisa diuapkan perlahan-lahan pada suhu kamar. Residu sisa diencerkan dengan 5 ml aseton atau metanol. Hasil akhir selanjutnya dianalisa

dengan *GC-FPD* untuk mengetahui kadar sumithion dan dengan *HPLC* untuk mengidentifikasi produk hidrolisis. Kadar absolut dihitung berdasarkan injeksi *external standard*.

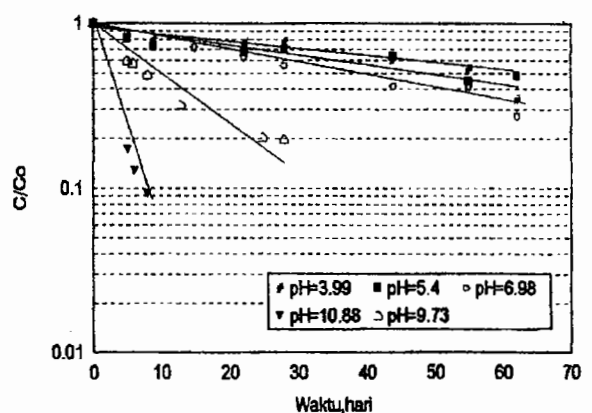
## HASIL DAN PEMBAHASAN

### Pengaruh pH larutan

Gambar 1 menunjukkan pengaruh waktu reaksi terhadap pH larutan. Dari gambar 1 dapat dilihat bahwa untuk daerah pH basa (pH lebih dari 8) atau asam (kurang dari 6), pH larutan relatif tetap, sedangkan pada daerah pH antara 6-8, pH larutan berubah dengan bertambahnya waktu. Pada suasana sedikit basa (pH sekitar 8), tampak bahwa pH larutan akan makin turun sampai pH sekitar 6. Hal ini menunjukkan bahwa ada produk yang terbentuk dan bersifat asam. Pada daerah yang sangat asam atau basa, perubahan pH tidak teramati karena untuk mengubahnya diperlukan banyak ion  $H^+$ .



Gambar 1. Pengaruh waktu reaksi terhadap pH larutan

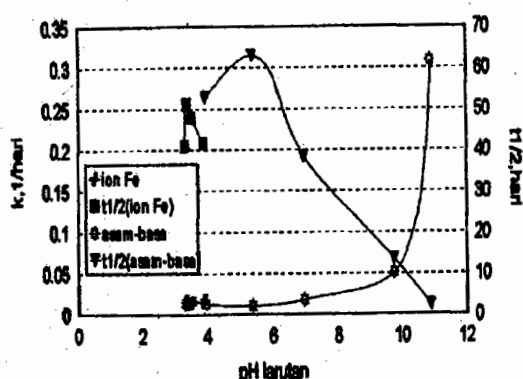


Gambar 2. Hubungan antara  $C/C_0$  dengan waktu reaksi pada berbagai pH

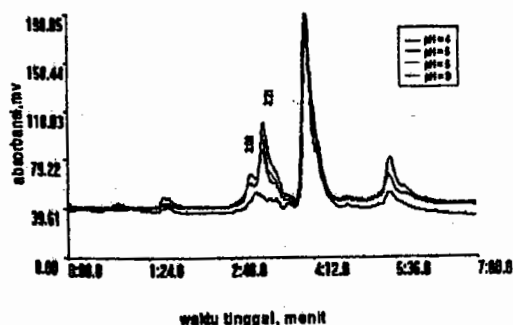
Dari gambar 2 dapat dilihat bahwa reaksi hidrolisis sumithion mengikuti order 1 semu. Makin besar pH dari 7, penurunan konsentrasi pestisida akan makin cepat (slope makin curam). Hal ini menunjukkan bahwa makin besar pH, tetapan kecepatan reaksi juga akan makin besar.

Daftar I. Pengaruh pH larutan terhadap nilai tetapan kecepatan reaksi k dan waktu paruh sumithion

No	pH	$k_{obs}$ , 1/hari	$t_{1/2}$ , hari
1.	3,99	0,0134	51,7
2.	4,46	0,0121	57,5
3.	5,03	0,0114	60,5
4.	5,4	0,0104	66,6
5.	5,85	0,0135	51,5
6.	5,96	0,0110	62,7
7.	6,43	0,0116	59,8
8.	6,98	0,0181	38,4
9.	9,73	0,0596	11,6
10.	10,88	0,3084	2,2



Gambar 3. Hubungan antara nilai tetapan kecepatan reaksi (k) dan waktu paruh ( $t_{1/2}$ ) dengan pH dan konsentrasi ion  $Fe^{3+}$



Gambar 4. Kromatogram hasil reaksi pada berbagai nilai pH

Dari gambar 3 dan Daftar I terlihat bahwa kenaikan harga k pada daerah basa bersifat non linier. Harga tetapan kecepatan reaksi k sangat sensitif pada daerah basa. Hal ini disebabkan oleh karena ion  $OH^-$  ikut terlibat dalam reaksi dan bertindak sebagai reaktan. Sedangkan pada daerah asam, harga k relatif sama dan jauh lebih kecil dibandingkan dengan keadaan basa. Pada suasana asam sumithion bersifat stabil dengan waktu paruh berkisar antara 51-66 hari.

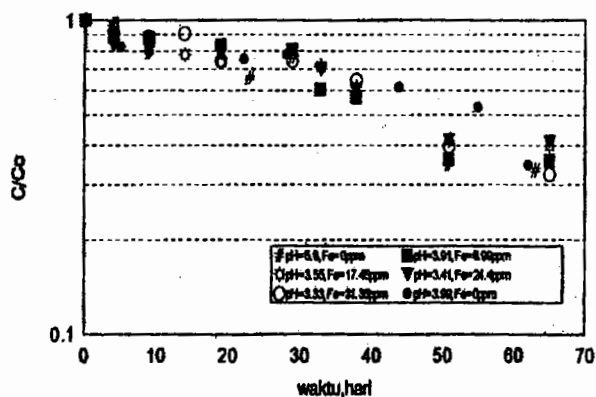
Hasil analisis kualitatif terhadap hasil reaksi disajikan pada gambar 4. Pada saat awal tidak ada kromatogram dengan waktu tinggal 3:09, tetapi setelah terjadi reaksi akan muncul kromatogram tersebut. Hal ini menunjukkan bahwa senyawa ini merupakan produk hidrolisis. Waktu tinggal ini berimpit dengan waktu tinggal phenol yaitu 3:07. Berdasarkan mekanisme reaksi dari Eto (Sekizawa dan Eto, 1992), maka bisa dipastikan bahwa kromatogram dengan waktu tinggal 3:09 adalah milik 3-metil-4-nitrophenol. Senyawa ini muncul baik pada suasana asam atau basa. Hasil di atas menunjukkan bahwa pada suasana asam pembentukan *demetilated fenithrothion* berjalan sangat lambat sehingga reaksi peruraian *demetilated fenithrothion* dan *demetilated fenitrooxon* berlangsung relatif sangat cepat. Dengan demikian produk yang teramati hanyalah 3-metil-4-nitrophenol. Harga k yang teramati pada suasana asam sebenarnya adalah tetapan kecepatan reaksi hidrolisis sumithion menjadi *demetilated fenithrothion*. Sedangkan pada suasana basa harga k yang teramati adalah tetapan kecepatan reaksi hidrolisis sumithion menjadi 3-metil-4-nitrophenol yang berlangsung relatif cepat.

#### Pengaruh ion logam besi(III)

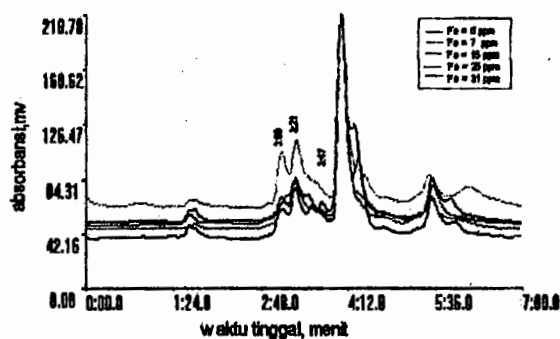
Dari gambar 5 bisa dibuktikan bahwa reaksi hidrolisis dengan adanya ion besi ini mengikuti reaksi order satu semu. Grafik hubungan antara  $C/C_0$  terhadap waktu pada skala semi logaritmik menunjukkan linier pada semua konsentrasi ion besi.

Daftar II. Pengaruh konsentrasi ion besi (III) dan pH larutan terhadap tetapan kecepatan reaksi dan waktu paruh sumithion

No	pH	Konsentrasi, ppm	$k_{obs}$ , 1/hari	$t_{1/2}$ , hari
1	3,33	31,35	0,0169	41,0
2	3,41	24,4	0,0136	51,1
3	3,55	17,45	0,0145	47,8
4	3,91	6,99	0,0166	41,6



Gambar 5. Hubungan antara  $C/C_0$  dengan waktu reaksi pada berbagai konsentrasi ion  $Fe^{3+}$



Gambar 6. Kromatogram hasil reaksi dengan adanya ion  $Fe^{3+}$

Dari daftar II dan gambar 5 terlihat bahwa adanya ion besi (III) yang mencapai 31 ppm kurang berpengaruh terhadap kecepatan reaksi hidrolisis sumithion. Dari gambar 5 terlihat bahwa untuk pH sekitar 3-4 titik-titik yang dihasilkan akan berada di sekitar garis lurus garis ekstrapolasi grafik tetapan kecepatan reaksi tanpa katalis. Dapat disimpulkan bahwa ion besi tidak berpengaruh terhadap hidrolisis sumithion.

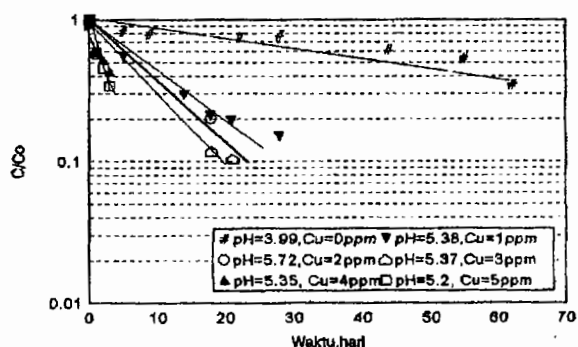
Setelah reaksi terjadi, akan muncul senyawa dengan waktu tinggal 3:09 dan 3:47. Senyawa dengan waktu tinggal 3:09 adalah 3-metil-4-nitrophenol. Berdasar rantai reaksi dari Eto (Sekizawa dan Eto, 1992), hanya ada tiga kemungkinan senyawa baru selain senyawa di atas. Kemungkinan pertama adalah *demethylated fenithroton*, kemungkinan kedua adalah *demethylated fenitrooxon* dan kemungkinan ketiga adalah  $HO-C_6H_3-NO_2-COOH$  (senyawa benzoat). Berdasar uji terhadap senyawa asam benzoat yang mempunyai waktu tinggal 4:27, maka bisa diharapkan senyawa dengan waktu tinggal 3:47 di atas adalah *demethylated fenithroton* atau *demethylated fenitrooxon* yang masing-masing masih mempunyai gugus atom P yang aktif. Identifikasi lebih lanjut tidak bisa dilakukan karena tidak tersedia senyawa dengan gugus

fungsional yang mirip. Hasil ini mengindikasikan bahwa reaksi hidrolisis sumithion menjadi *demethylated fenithroton* atau oksidasi *demethylated fenitrooxon* berlangsung lambat, demikian juga reaksi peruraian menjadi 3-metil-4-nitrophenol juga berlangsung lambat. Jika reaksi peruraian senyawa tersebut berlangsung cepat, senyawa dengan waktu tinggal 3:47 tersebut tidak akan terdeteksi sebagaimana terjadi pada kasus pengaruh pH tanpa ada tambahan ion logam. Hasil ini juga mengindikasikan bahwa keberadaan ion  $Fe^{3+}$  bersifat memperlambat pembentukan 3-metil-4-nitrophenol.

### Pengaruh ion logam tembaga (II)

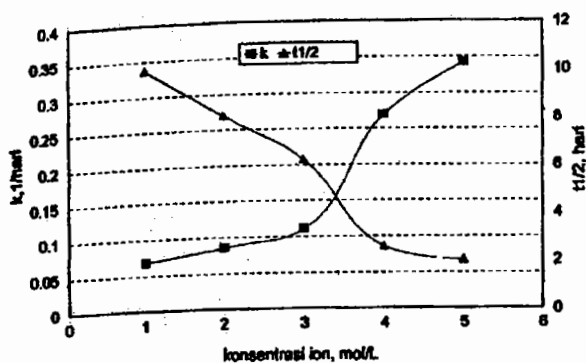
Daftar III. Pengaruh konsentrasi ion tembaga terhadap tetapan kecepatan reaksi hidrolisis sumithion

No	pH	Konsentrasi, ppm	$k_{obs}$ , 1/hari	$t_{1/2}$ , hari
1	5,38	1	0,0685	10,11
2	5,72	2	0,0856	8,1
3	5,37	3	0,111	6,22
4	5,35	4	0,2697	2,57
5	5,25	5	0,342	2,02



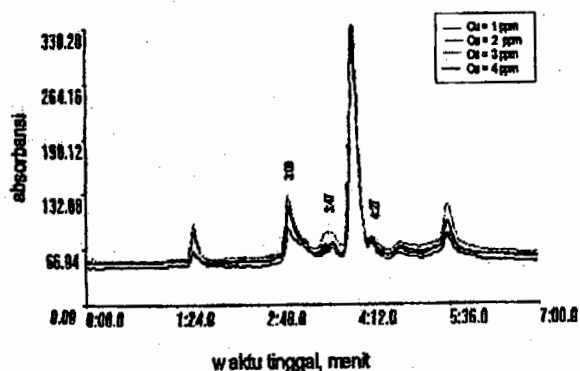
Gambar 7. Hubungan antara  $C/C_0$  dengan waktu pada berbagai konsentrasi ion  $Cu^{2+}$

Dari gambar 7 dapat dibuktikan pula bahwa reaksi yang terjadi mengikuti reaksi order satu semu. Makin besar konsentrasi ion tembaga, tetapan kecepatan reaksi akan semakin besar seperti ditunjukkan oleh daftar III dan gambar 8. Gambar 8 menunjukkan bahwa kenaikan nilai tetapan kecepatan reaksi  $k$  tidak linier dengan kenaikan konsentrasi ion tembaga. Adanya ion tembaga sangat mempercepat kecepatan hidrolisis sumithion. Dengan konsentrasi 5 ppm, nilai tetapan kecepatan reaksi menjadi kira-kira 30 kali lebih besar dibanding pada keadaan tanpa adanya ion tembaga.



Gambar 8. Pengaruh konsentrasi ion  $\text{Cu}^{2+}$  terhadap nilai tetapan kecepatan reaksi ( $k$ ) dan waktu paruh ( $t_{1/2}$ )

Setelah reaksi berlangsung, akan muncul senyawa produk dengan waktu tinggal 3:09 (3-metil-4-nitrophenol), 3:47 (*demetilated fenitrothion* atau *demetilated fenitrooxon*) dan 4:21 ( $\text{HO-C}_6\text{H}_3\text{-NO}_2\text{-COOH}$ , senyawaan benzoat). Produk yang dominan adalah 3-metil-4-nitrophenol (ditunjukkan oleh luas kromatogram yang jauh lebih besar). Hasil ini menunjukkan bahwa adanya ion tembaga akan mempercepat reaksi hidrolisis dengan pecahnya ikatan C-O membentuk 3-metil-4-nitrophenol sebagaimana terjadi pada keadaan basa.



Gambar 9. Kromatogram hasil reaksi dengan adanya konsentrasi ion  $\text{Cu}^{2+}$

## KESIMPULAN

Dari hasil penelitian ini dapat diambil kesimpulan sebagai berikut :

1. Sumithion mengalami degradasi yang dikatalisis oleh basa. Dalam suasana asam dan netral, sumithion relatif stabil serta tetapan kecepatan reaksinya tidak dipengaruhi oleh pH larutan. Hasil hidrolisis berupa *demetilated fenitrothion* atau *demetilated fenitrooxon* serta 3-metil-4-nitrophenol. Dalam suasana basa, sumithion sangat labil serta tetapan kecepatan reaksinya

dipengaruhi oleh pH larutan. Hasil reaksi berupa 3-metil-4-nitrophenol. Reaksi mengikuti order satu semu baik pada keadaan asam maupun basa.

2. Adanya ion  $\text{Fe}^{3+}$  tidak berpengaruh terhadap kecepatan reaksi teramati. Pengaruh  $\text{Fe}^{3+}$  terutama memperlambat terurainya *demetilated fenitrothion* atau *demetilated fenitrooxon* yang akhirnya membentuk 3-metil-4-nitrophenol.
3. Ion  $\text{Cu}^{2+}$  sangat mempercepat reaksi hidrolisis sumithion. Reaksi utama merupakan pecahnya ikatan C-O menghasilkan 3-metil-4-nitrophenol.
4. Tetapan kecepatan reaksi hidrolisis sumithion dengan adanya ion  $\text{Cu}^{2+}$  dapat dinyatakan dengan persamaan:

$$k_{\text{obs}} = 0,0148 + 48,1683[\text{OH}^-]^{0.71} + 5,2 \cdot 10^6 [\text{M}]^{1.75}$$

## UCAPAN TERIMA KASIH

Pada kesempatan ini penulis mengucapkan terima kasih yang sebesar-besarnya kepada seluruh pengelola dan anggota tim Peneliti Chemodynamics Teknik Kimia Universitas Gadjah Mada atas biaya serta sumbang saran serta Bapak Dr. Ir. Bardi Murachman SU, DEA dan Ibu Ir. Siti Syamsiah PhD yang banyak memberikan masukan-masukan yang sangat berarti dalam penelitian ini.

## DAFTAR DAN ARTI LAMBANG

- $\text{C}$ ,  $\text{C}_0$  : konsentrasi pestisida tiap saat, konsentrasi pada saat awal, mol/L  
 $k$  : tetapan kecepatan reaksi, 1/hari  
 $k_{\text{obs}}$  : tetapan kecepatan reaksi teramati, 1/hari  
 $t_{1/2}$  : waktu paruh, hari  
 $[\text{OH}^-]$  : konsentrasi ion  $\text{OH}^-$ , mol/L  
 $[\text{M}]$  : konsentrasi ion logam, mol/L

## DAFTAR PUSTAKA

- Cheng, H.H., 1990, *Pesticides in the Soil Environment: Processes, Impacts, and Modelling*, 2 ed., pp. 103-112, Soil Science Society of America Inc., Wisconsin.
- Lartiges, S.B., and Garrigues, P.P., 1995, *Degradation Kinetics of Organophosphorus and Organonitrogen Pesticides in Different Waters under Various Environmental Conditions*, *Environ. Sci. Technol.*, **29**, 1246-1254.
- Wolfe, N.L., and Perdue, E.M., 1982, *Modification of Pollutant Hydrolysis Kinetics in the Presence of Humic Acid Substances*, *Environ. Sci. Technol.*, **16**, 847-852.
- Sekizawa, J. and Eto, M., 1992, *Environmental Health Criteria 133 : Fenitrothion*, pp. 28-58, World Health Organization, Geneva.